

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-4444

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)1月10日

B 01 J 23/66
C 07 D 301/10

Z-7059-4G
6640-4C

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 銀含有触媒の製造方法

⑯ 特 願 昭61-148361

⑰ 出 願 昭61(1986)6月26日

優先権主張 ⑱ 1985年6月28日 ⑲ オランダ(NL) ⑳ 8501864

⑳ 発 明 者 ゴツセ・ボクスホール オランダ国 1031 シー・エム アムステルダム、バト
ン イスウエヒ 3

㉑ 発 明 者 アアン・ヘンドリック・ オランダ国 1031 シー・エム アムステルダム、バト
クラジנג イスウエヒ 3

㉒ 出 願 人 シエル・インターナシ オランダ国 2596 エイチ・アール、ハーグ、カレル・ウ
ヨネイル・リサーチ・ アン・ピラントラーン 30
マーチャツピイ・ベ
ー・ウィ

㉓ 代 理 人 弁理士 川原田 一穂

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

銀含有触媒の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) エチレンからエチレンオキサイドへの酸化反応のために適した銀含有触媒を製造する方法において、銀の化合物を担体に付着させ、其後に前記の銀化合物を金属銀に還元し、しかしてこの担体は、アルミニウム化合物を元素周期表第1A族の金属の塩と混合して得られた混合物を焼成することによつて作られたものであることを特徴とする、銀含有触媒の製造方法。

(2) アルミニウム化合物が酸化アルミニウムまたは酸化アルミニウム水和物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の触媒の製造方法。

(3) アルミニウム化合物を、元素周期表第1A族金属の弗化物、硝酸塩、塩化物または硫酸塩と混合することを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項に記載の触媒の製造方法。

(4) アルミニウム化合物を弗化セシウムまたは硝酸セシウムと混合することを特徴とする特許請求の範囲第1項-第3項のいずれか一項に記載の触媒の製造方法。

(5) アルミニウム化合物と第1A族金属の塩とを、第1A族金属対Alの原子比の値が0.0001-0.1になるように混合することを特徴とする特許請求の範囲第1項-第4項のいずれか一項に記載の触媒の製造方法。

(6) 前記の原子比の値が0.001-0.01であることを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載の触媒の製造方法。

(7) アルミニウム化合物がペーファイトまたはγ-酸化アルミニウムであることを特徴とする特許請求の範囲第1項-第6項のいずれか一項に記載の触媒の製造方法。

(8) アルミニウム化合物を水および元素周期表第1A族金属の塩と混合し、その結果得られた混合物に押出成形操作を行つて担体成形粒子を作成し、次いでこれを焼成することを特徴とする特許

請求の範囲第1項～第7項のいずれか一項に記載の触媒の製造方法。

(a) 担体を銀化合物の溶液に含浸し、この銀化合物の溶液の使用量は、担体に銀を1～25重量%（全触媒重量基準）付着させるのに充分な量であり、含浸された触媒を前記溶液から分離し、付着した銀化合物を銀に還元することを特徴とする特許請求の範囲第1項～第8項のいずれか一項に記載の触媒の製造方法。

(b) 助触媒を担体に付着させることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第9項のいずれか一項に記載の触媒の製造方法。

(c) 銀化合物を担体に付着させることの他に、アルカリ金属であるカリウム、ルビジウムもしくはセシウムの化合物1種またはそれ以上をも同時または別の時期に担体に付着させ、その付着量は、アルカリ金属として（金属として計算）20～1000重量部（触媒全量100万重量部当たり）であることを特徴とする特許請求の範囲第9項または第10項に記載の触媒の製造方法。

エチレンオキシドを製造する方法において、特許請求の範囲第1項～第10項または第11項～第16項のいずれか一項に記載の触媒製造方法によつて製造された銀含有触媒の存在下に前記のエチレンの酸化操作を実施することを特徴とするエチレンオキシドの製造方法。

(d) 特許請求の範囲第17項に記載の方法によつて製造されたエチレンオキシド。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、エチレンオキシドの製造のために適した新規な銀含有触媒およびその製法、ならびに、この触媒を用いてエチレンオキシドを製造する方法に関するものである。

エチレンからエチレンオキシドを製造するときには銀含有触媒を使用することは一般に公知である。このことについては、たとえば、英国特許第1413251号明細書およびその中に引用された文献を参照されたい。すぐれた銀含有触媒を得る目的で、既知の銀含有触媒を助触媒の添加によつて変性する試みが長年にわたつて行われていた。

(e) 特許請求の範囲第1項～第11項のいずれか一項に記載の製造方法によつて製造された触媒。

(f) 活性成分として銀を含有し、その担体としてアルカリ富化アルミナを含有することを特徴とする、エチレンからエチレンオキシドへの酸化反応のために適した銀含有触媒。

(g) 担体の表面に銀を1～25重量%（全触媒重量基準）含有し、

(h) アルカリ富化 α -アルミナを担体として含有する

ことを特徴とする特許請求の範囲第13項に記載の触媒。

(i) 担体の表面に助触媒をも含有することを特徴とする特許請求の範囲第13項または第14項に記載の触媒。

(j) カリウム、ルビジウムまたはセシウムを20～1000重量部（金属として計算；触媒全量100万重量部当たりの値）含有することを特徴とする特許請求の範囲第15項に記載の触媒。

(k) 銀含有触媒の存在下にエチレンを酸化して

たとえば、上記の英国特許第1413251号明細書には、銀化合物を担体に付着させ、付着後の銀化合物を銀に還元し、さらにまた、酸化カリウム、酸化ルビジウムまたは酸化セシウムもしくはその混合物の形の助触媒をも担体上に存在させることからなる銀含有触媒の製造方法が開示されている。しかしながら、従来の銀含有触媒はすべて、その使用中に機能が段々低下し、すなわち活性および選択性が低下するという欠点を有するものであった。したがつてこれらの銀含有触媒は短期間使用後に新鮮な触媒と交換するのが一層経済的であるといわれていた。

非常に良好な安定性を有し長期間使用できる新規な銀含有触媒が本発明者によつて今や見出された。

本発明は、エチレンからエチレンオキシドへの酸化反応のために適した銀含有触媒を製造する方法において、銀の化合物を担体に付着させ、其後に前記の銀化合物を金属銀に還元し、しかしてこの担体は、アルミニウム化合物を元素周期表第

ⅠA族の金属の塩と混合して得られた混合物を焼成することによって作られたものであることを徴とする、銀含有触媒の製造方法に関するものである。

本発明はまた、活性成分として銀を含有し、その担体としてアルカリ富化アルミナ(alkali enriched alumina)を含有することを特徴とする、エチレンからエチレンオキサイドへの酸化反応のために適した銀含有触媒(銀触媒とも称する)にも関する。

参考のために、米国特許第4379134号明細書に記載の α -酸化アルミニウム(すなわち α -アルミナ)の製法についてここで説明する。酸化アルミニウムに、解こう剤である酸、水および弗化物を混合し、この混合物に押出成形操作を行って成形粒子を調製し、この成形粒子を、原料である上記酸化アルミニウムを γ -酸化アルミニウムに変換させるのに十分な時間にわたって400-700℃の温度において焼成し、其後にこの成形粒子を、 γ -酸化アルミニウムを α -酸化アルミ

ニウムに変換させるのに十分な時間にわたって1200-1700℃の温度において焼成するのである。この米国特許明細書にはまた、前記の弗化物は融剤として働き、したがって、この場合の酸化アルミニウムの焼結は、純粋な酸化アルミニウムの焼結温度よりも低い温度において起ることも開示されている。この米国特許第4379134号明細書中の実施例はすべて、HFを用いて前記の操作を行うことに関するものである。この米国特許明細書には、若干の種類の金属弗化物もまた融剤として有利に使用できると記載されているけれども、これに関する実験データは全く開示されていない。さらにまた二酸化珪素やアルカリ金属弗化物を融剤として使用することも開示されているが、これらの物質の使用は好ましくない。なぜならばこれらの種類の融剤を使用した場合には、不所望の不純物が酸化アルミニウム中に入り込むおそれがあるからである。

したがって、元素周期表第ⅠA族の金属の酸化物(特にカリウム、ルビジウムまたはセシウム)

はその塩の形で前記担体と混合でき、これによって、良好な安定性を有するすぐれた銀含有触媒が得られるという本発明者の発見は、従来の技術からみて全く予想外の驚くべき発見であると考えられる。

本発明に使用されるアルミニウム化合物の例として、種々の種類の酸化アルミニウムがあげられるが、これらは、 γ -酸化アルミニウムのように1200℃-1700℃における焼成操作によって α -酸化アルミニウムに変換されるものでなければならない。また、酸化アルミニウムの水和物たとえばペーライトを選択して使用することも可能であつて、これらは、高温処理によって γ -酸化アルミニウムを経て α -酸化アルミニウムに変換されるものである。

前記の元素周期表の第ⅠA族金属の塩として、たとえば弗化物、硝酸塩、塩化物または硫酸塩が使用できる。当該金属はリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等である。弗化セシウムが特に適当である。さらに、弗化リチウ

ムおよび硝酸リチウムもまた、良い結果を与えるものであることが見出された。

アルミニウム化合物に混合される第ⅠA族アルカリ金属の塩の量は、第ⅠA族金属対Alの原子比の値が0.0001-0.1、好ましくは0.001-0.01になるような量であるべきである。

アルカリ富化担体の好ましい製法について説明する。アルミニウム化合物を水および元素周期表の第ⅠA族金属の塩と混合し、得られた混合物に押出成形操作を行って成形粒子を作成し、これを其後に焼成する。この焼成は、出発原料の種類に応じて1またはそれ以上の段階において実施できる。水は一般に、混合物の押出成形操作を実施できるようにするのに充分な量添加するのがよい。押出成形用ペーストを作成してこれを押出機に入れ、押出成形操作を行って成形粒子(または他の形の成形物)を作る。この成形粒子を加熱し、その中に存在する水分を蒸発させる。次いで成形粒子に焼成操作を行う。 α -酸化アルミニウムを生成させるために、1200-1700℃の温度で焼成

操作を行うことが一般に必要である。適当な出発原料は粉末状態の γ -酸化アルミニウム、 α -酸化アルミニウム・一水和物、 α -酸化アルミニウム・三水和物および β -酸化アルミニウム・一水和物であり、これらは焼成操作中に焼結し、かつ、粉末粒子の融解も起るであろう。前記の加熱および焼成操作のときに結晶構造が変化し、 γ -酸化アルミニウム（等軸晶系）が α -酸化アルミニウム（六方晶系）に変わる。

好ましい触媒の表面積は一般に0.25-5 m²/gの範囲内の値であろう。 α -酸化アルミニウムの場合には、その表面にアルカリ金属（たとえばセシウム）が、このアルカリ金属の重量の測定値を基準として予想される濃度よりも約6倍も高い濃度で存在することが見出された。

本発明に係る触媒の製造の場合は、前記のアルカリ富化担体を銀化合物の溶液に含浸する。銀化合物の溶液の使用量は、担体上に銀を1-25重量%（全触媒重量基準）付着させるのに十分な量であることが好ましい。含浸後の触媒を溶液から

分離し、担体上に付着した銀化合物を銀に還元する。

助触媒を添加するのが好ましく、その例にはカリウム、ルビジウム、セシウムの如き1種またはそれ以上のアルカリ金属を含むものがあげられる。助触媒は担体に、銀化合物の含浸操作の実施前、実施中または実施後に付着させることができる。銀化合物を銀に還元した後に、助触媒を担体に付着させることも可能である。

一般に、担体を銀塩または銀錯体の水溶液と混合することによつてこの溶液に担体を含浸させ、次いで担体を溶液から分離し、其後に乾燥する。得られた含浸触媒を其後に100-400℃の温度に加熱するが、この場合の加熱時間は、銀塩または銀錯体を分解して金属銀を均等分布層の形で担体表面上に形成させるのに必要な時間であることが好ましい。

任意操作として、含浸担体を500℃までの温度に加熱する操作が実施でき、この加熱操作はたとえば1時間程度実施できる。其後にアルカリ金

属を担体上に付着させることができる（この操作をポストドーピングと称し、これによつて、たとえばセシウムが添加できる）。前記の加熱操作の実施中に、担体の周囲に還元ガス（すなわち、還元力を有するガス）または不活性ガスを通すことも可能である。

銀の添加を行うための種々の方法が既に公知である。たとえば、担体を硝酸銀の水溶液中に含浸させ、乾燥し、次いでこの硝酸銀を水素またはヒドラジンで還元することができる。あるいは、担体をシュウ酸銀または炭酸銀のアンモニア性溶液中に含浸させ、次いでこの塩を熱分解して銀を担体上に付着させることもできる。この目的のために、銀塩と或種の可溶化剤および還元剤（たとえばvic.アルカノールアミン、アルキルジアミンおよびアンモニアを組合わせてなる薬剤）とを含有する溶液が有利に使用できる。

助触媒であるカリウム、ルビジウムまたはセシウムの如きアルカリ金属の添加量（金属として計算）は一般に20-1000重量部（触媒全量

100万重量部当り）である。アルカリ金属を50-300重量部使用するのが特に適当である。助触媒の生成のための出発原料として有利に使用できる化合物の例には当該金属の硝酸塩、シュウ酸塩、カルボン酸塩、水酸化物があげられる。最も好ましい助触媒はセシウムであり、しかしセシウムの化合物として水酸化セシウムまたは硝酸セシウムを使用するのが好ましい。

アルカリ金属を添加するための数種のすぐれた添加方法が既に公知であつて、これらの方法によれば、アルカリ金属が銀と同時に添加できる。適当なアルカリ金属の塩として、一般に銀沈殿用液相に可溶な塩があげられる。前記の塩の他に、硝酸塩、塩化物、沃化物、臭化物、重炭酸塩、酢酸塩、酒石酸塩、乳酸塩、イソプロポキシドもまた有利に使用できる。溶液中に存在する銀と反応して銀塩を含浸液から早期に沈殿させるようなアルカリ金属塩の使用は避けるべきである。たとえば、硝酸銀の水溶液を用いる含浸操作のときには、塩化カリウムは使用すべきでないが、その代りに硝

酸カリウムが使用できる。銀-アミン錯体の水溶液を使用する場合には塩化カリウムが有利に使用できる) この錯体水溶液からは、塩化銀は沈澱しない)。

担体上へのアルカリ金属の付着量は或範囲内で調節でき、たとえばアルカリ金属の一部を、好ましくは無水メタノールまたはエタノールで洗い落とすことによつて調節できる。アルカリ金属の付着量が極端に大きい値であることが見出された場合には、この調節方法を何回も繰返して行うことが可能である。温度、接触時間、ガスを用いる乾燥の条件は適宜調節できる。担体中に微量のアルコールが残留しないように、注意して操作を行うべきである。

好ましい含浸方法について述べると、アルカリ金属塩と銀塩との両者の塩を含有する水溶液中に担体を含浸するのである。この含浸液はカルボン酸の銀塩、有機アミン、カリウム、ルビジウムまたはセシウムの塩、および水性溶液からなるものである。たとえばカリウムを含有するシウ酸銀

溶液は、次の2つの方法のうちのいずれかによつて調製できる。酸化銀をエチレンジアミンおよびシウ酸の混合物と反応させて、シウ酸-エチレンジアミン錯体含有溶液を作り、これに若干量のカリウム塩、および必要に応じて他種アミン(たとえばエタノールアミン)を添加する。シウ酸銀はまた、シウ酸カリウムおよび硝酸銀の溶液からも沈澱させることができる。これによつて得られたシウ酸銀を何回も洗浄して、そこに存在する余分のカリウム塩を除去し、そしてこの洗浄操作を、溶液のカリウム含量が所望値になるまで続ける。次いで、このカリウム含有シウ酸銀をアンモニアおよび/またはアミンで可溶化するのである。ルビジウムやセシウムを含有する溶液もまた、この方法によつて調製できる。この含浸液で含浸した担体を其後に100-400℃、好ましくは125-325℃の温度に加熱する。

担体に付着させる前の溶液中の銀の性状とは無関係に、金属銀の形成操作は常に“金属銀への還元操作”と称されており、また、“加熱による分

解”とも称されている。これは還元反応とみなすのがよいと思われる。なぜならば、陽イオンであるAg⁺イオンが金属Agに変換されるからである。この還元反応の時間は、使用された出発原料の種類に応じて簡単に調整できる。

既述の如く、助触媒を銀に添加するのが好ましい。セシウムが最も好ましい助触媒であつて、セシウムを用いた場合には、カリウムまたはルビジウムを助触媒として用いた場合よりも、エチレンオキシドへの選択率の値が一層高くなり、すなわち最高値になることが見出された。

本発明の触媒製造方法によつて製造された銀含有触媒は、分子状酸素を用いるエチレンからエチレンオキシドへの直接的な接触酸化方法のために特に適した触媒である。本発明の触媒の存在下におけるエチレンの前記酸化反応の操作条件は、文献に記載のエチレンからエチレンオキシドへの酸化反応の操作条件とかなりよく似ており、たとえば温度、圧力、滞留時間、希釈剤(たとえば酸素、二酸化炭素、スチーム、アルゴン、メタン

または他の飽和炭化水素)、触媒活性を調整するための活性調整剤(moderating agents)(たとえば1,2-ジクロロエタン、塩化ビニル、塩素化ポリフェニル化合物)の使用の有無、再循環操作の実施の有利性の検討、エチレンオキシドの収率向上のために複数の反応器を使用して変換反応を連続的に実施するかどうかの検討、および他の種々の条件については、公知のエチレンからエチレンオキシドへの酸化反応の場合と一般に大体同様であると思われる。

一般に、本発明の触媒を用いるエチレンの酸化反応においては、圧力は一般に約1気圧(大気圧)ないし約35バールであり得る。しかしながら、それより高い圧力も使用できる。反応体として使用される分子状酸素は、周知の供給源から容易に得られる。この原料酸素の例には実質的に純粋な酸素；大量の酸素と少量の1種またはそれ以上の希釈剤(たとえば窒素、アルゴン等)とからなる濃厚酸素流；および他の酸素含有流(たとえば空気)があげられる。

本発明の銀含有触媒を用いるエチレンオキシドの製造方法の好ましい具体例について述べると、空気から分離された酸素含量95%以上の酸素含有ガスを、この触媒の存在下に、210-285℃で好ましくは225-270℃の温度において、かつ2800-8000h⁻¹の毎時ガス空間速度においてエチレンと接触させるのである。

エチレンと酸素との反応によつてエチレンオキシドを製造する場合には、エチレンを所定モル量の少なくとも2倍のモル量存在させ、好ましくは、エチレンを2倍のモル量よりもずっと多く存在させるのである。したがつてこの変換反応（すなわち酸化反応）では、反応中に変換した酸素の量に基いて変換率を算出し、これを酸素変換率と称する。酸素変換率は反応温度に左右されて種々変化するが、この変換率の値は触媒の活性の度合を示す尺度になるものである。所定の反応器において変換率がそれぞれ30モル%、40モル%および50モル%であるときの各々の温度をそれぞれT₃₀、T₄₀およびT₅₀と称する。一般に、反応

温度が高くなればなる程度変換率の値は一層高くなるが、変換率はまた、使用触媒や反応条件にも左右される値である。これらのT値の他に、選択率の値も重要であつて、選択率は、得られた反応混合物中のエチレンオキシドのモル%で示される値である。酸素変換率がそれぞれ30%、40%または50%であるときの選択率を、それぞれS₃₀、S₄₀またはS₅₀と称する。

いわゆる「触媒の安定性」は、短時間の実験では評価できない。安定性を知るためには、長期間にわたつて試験を行わなければならない。安定性を知るために、本発明者は次の如き試験を行うことにしている。非常に過酷な条件下にエチレンの酸化反応を行い、すなわち空間速度を30,000ℓ/触媒(ℓ)/h⁻¹として反応操作を行う（ここに、通過ガスの量(ℓ)はSTP（標準状態の温度、圧力）のもとでの量(ℓ)である）。この空間速度の値は、普通の商業的操作において用いられる空間速度の値の何倍にもなる非常に高い値である。この試験を1箇月間以上にわたつて行う。全試験

期間にわたつてT値およびS値を測定する。試験終了後に、触媒1ℓ当りのエチレンオキシドの全生成量を算出する。触媒1ℓ当りエチレンオキシドが1000ℓ生成した時点の触媒の選択率および活性を求める。各試験において、使用された本発明の新規触媒と、対照触媒（公知の標準触媒）との両者について、T値とS値との差の値を算出する。新規触媒における上記算出値が標準触媒における上記算出値よりも小さい場合には、この新規触媒は標準触媒よりも一層安定であるといふことができる。この安定性の試験は一般に、酸素変換率が35%になるように行う。

例 1

弗化セシウム1gを水160ℓに溶解し、この弗化セシウム溶液を市販の酸化アルミニウム（商品名「ガイザー・アルミニウム・オキシド（26102）」（Al₂O₃・H₂O）137.5gに添加することによつて、弗化セシウムと酸化アルミニウムとを混合した。得られた混合物を攪拌器に入れて10分間攪拌した。得られたペーストを3

時間放置し、其後に押出成形操作を行つた。その結果得られた成形粒子を120℃において3時間乾燥し、其後に、温度を段階的に高くして焼成した。すなわちこの焼成操作では、最初に温度を200℃/hの割合で700℃で遂上昇させた。次いで700℃において1時間焼成し、其後の2時間において温度を1600℃に上昇させた。最後に、1600℃において1時間焼成した。この酸化アルミニウム成形粒子の孔隙容量(pore volume)は0.54ℓ/gであり、平均孔隙直径は2.0μmであつた。重量測定値から算出されたセシウム対アルミニウムの原子比の値は0.003であり、一方、孔隙表面におけるセシウム対アルミニウム原子比の値は0.019であつた。前記の押出成形粒子をシュウ酸銀の水溶液に含浸し、水酸化セシウムを添加した。この含浸操作を真空下に10分間行い、其後に成形粒子を溶液から分離し、熱い空気流のもとで250-270℃の温度において10分間放置して、銀塩を金属銀に変換させた。前記のシュウ酸銀水溶液は、銀を28重量%含有

し、液中でシユウ酸銀がエチレンジアミンと結合して錯体化しているものであつて、この溶液に水酸化セシウムを添加したのである。含浸しそして熱い空気で処理した後の成形粒子は、 A_g を19.1重量%（全触媒重量基準）含有し、かつセシウムを100重量部（触媒全量100万重量部当り）を含有するものであつた。

得られた触媒の試験を行つた。長さ15cm、断面径3mmの円筒形の鋼製反応器全体にわたつて、寸法約0.3mmの触媒粒子を充填した。この反応器を浴中に置いた。この浴の中に流動状態の珪素／アルミニウム粒子を存在させた。反応器の中を次の組成のガス混合物を通過させた。すなわちこのガス混合物はエチレン30モル%、酸素8.5モル%、二酸化炭素7モル%、窒素54.5モル%を含有し、かつ、活性調整剤すなわちモデレーターとして塩化ビニルを7部（ガス100万部当り）含有するものであつた。空間速度は30,000 $l^{-1} \cdot h^{-1}$ であつた。圧力は15バールであり、温度は、所望酸素変換率の値に応じて種々変えた。この反

応器に測定装置をおよびコンピューターを接続し、変換率および温度が正確に制御できるようにした。反応成分の濃度は、ガスクロマトグラフおよび質量スペクトル分析によつて測定した。安定性の試験は、酸素変換率35%という条件下に行つた。

この試験の全期間にわたつて、酸素変換率が35%のときの反応温度を測定した。エチレンオキサイドへの選択率もまた測定した。30日以上経過した後に試験を停止し、触媒1mm当りのエチレンオキサイドの生成量を算出した。

反応温度の測定値から、触媒1mm当りエチレンオキサイドの生成量が1000gになつたときの温度上昇度（ $T'^{\circ}C$ ；単位は $^{\circ}C$ ）を算出した。選択率の測定値から、触媒1mm当りのエチレンオキサイドの生成量が1000gになつたときの選択率の低下度（ $S'^{\circ}\%$ ；単位はモル%）を算出した。

この試験では、標準触媒に対しても前記の測定および計算を行つた。

この試験の結果、すなわち触媒試料の測定値

（ $S'^{\circ}\%$ および $T'^{\circ}C$ ；標準触媒の測定値基準）を後記の表に示す。

例 2

例1に記載の製法と同様な方法によつて、 A_g 17.3重量%、セシウム160重量部（触媒全量100万重量部当り）を含有する触媒を製造した。この例では、活性調整剤とし塩化ビニルを5.5ppm使用した。この触媒の試験も、例1記載の試験方法に従つて行つた。試験の結果を次表に示す。

以下余白

| 試料 | 触 媒 | | 時 間 (h) | 触媒1mm当りの エチレンオキサイ ドの全生成量 | $\Delta S'^{\circ}\%$ (モル%) | $\Delta T'^{\circ}C$ ($^{\circ}C$) |
|----|----------------|---------------|------------|--------------------------------|--------------------------------|---|
| | A_g (重量部) | Cu (ppm) | | | | |
| 1 | 19.1 | 100 | 30 | 900g | 1.8 | 12 |
| | 5839 | | 36 | 1105g | 2.3 | 11 |
| 2 | 17.3 | 160 | 35 | 960g | 1.4 | 9.5 |
| | 5839 | | 35 | 950g | 1.9 | 19 |

第1頁の続き

⑦発明者

オット・メンテ・ヴェ
ルトウイス

オランダ国
イスウェヒ

1031
3

シー・エム アムステルダム、バトホ